



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08G 83/00, A61K 7/48	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/32540 (43) Date de publication internationale: 1er juillet 1999 (01.07.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02538 (22) Date de dépôt international: 26 novembre 1998 (26.11.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/16176 19 décembre 1997 (19.12.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MAIGNAN, Jean [FR/FR]; 8, rue Halévy, F-93290 Tremblay en France (FR). GENARD, Sylvie [FR/FR]; 31, rue Villiot, F-75012 Paris (FR). (74) Mandataire: DODIN, Catherine; L'Oréal-D.P.I., 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: HYPERBRANCHED POLYMERS OR DENDRIMERS HAVING A PARTICULAR GROUP, PREPARATION METHOD AND COMPOSITIONS CONTAINING SAME (54) Titre: POLYMERES HYPERBRANCHES OU DENDRIMERES AYANT UN GROUPEMENT PARTICULIER, PROCEDE DE PREPARATION, UTILISATION ET COMPOSITIONS LES COMPRENANT (57) Abstract <p>The invention concerns a compound selected among hyper-branched polymers and dendrimers, characterised in that it comprises at least one group of formula (I). The invention also concerns a method for preparing said compounds, and their use as thickening or gelling agent, in particular in cosmetics or pharmaceuticals. The invention further concerns a cosmetic or pharmaceutical composition containing, in a cosmetically or pharmaceutically acceptable medium, said compounds.</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} - \text{C} - \text{A} - \text{S} - \text{S} - \text{A} - \text{C} - \text{N} \\ \quad \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \qquad \text{Y} \qquad \qquad \qquad \text{Y} \end{array} \quad (I)$ </div> (57) Abrégé <p>La présente demande concerne un composé choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins un groupement de formule (I). L'invention concerne également un procédé de préparation de ces composés, ainsi que leur utilisation en tant qu'agent épaississant ou gélifiant, notamment en cosmétique ou en pharmaceutique. L'invention concerne encore une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant, dans un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable, lesdits composés.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

POLYMERES HYPERBRANCHES OU DENDRIMERES AYANT UN GROUPEMENT PARTICULIER, PROCEDE DE PREPARATION, UTILISATION ET COMPOSITIONS LES COMPRENANT

- 5 La présente invention concerne de nouveaux composés susceptibles d'être utilisés en cosmétique ou en pharmacie, notamment en dermatologie, et permettant notamment l'obtention de compositions épaissies, voire gélifiées.

10 Les polymères hyperbranchés et les dendrimères sont bien connus dans l'art antérieur.

15 Les polymères hyperbranchés sont des constructions moléculaires ayant une structure ramifiée, en général autour d'un cœur. Leur structure est en règle générale dépourvue de symétrie : les unités de base ou monomères ayant servi à la construction du polymère hyperbranché peuvent être de natures différentes et leur répartition est irrégulière. Les branches du polymère peuvent être de natures et de longueurs différentes. Le nombre d'unités de base, ou monomères, peut être différent suivant les différentes ramifications. Tout en étant asymétriques, les polymères hyperbranchés peuvent avoir : une structure extrêmement ramifiée, autour d'un cœur ; des couches ou générations successives de ramifications ; une couche de chaînes terminales.

20 Les polymères hyperbranchés sont généralement issus de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères AB_x, A et B étant des groupements réactifs susceptibles de réagir ensemble, x étant un entier supérieur ou égal à 2, mais d'autres procédés de préparation peuvent être envisagés. Les polymères hyperbranchés se caractérisent par leur degré de polymérisation $DP = 1-b$, b étant le pourcentage de fonctionnalités, non terminales, de B qui n'ont pas réagi avec un groupement A. La condensation étant non systématique, au contraire de la synthèse de dendrimères, le degré de polymérisation est inférieur à 100%. On peut faire réagir un groupement terminal T sur le polymère hyperbranché pour obtenir une fonctionnalité particulière en extrémité de chaînes.

30 Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux. De tels polymères, dits pontés, entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.

40 Les dendrimères sont des polymères et oligomères hautement ramifiés ayant une structure chimique bien définie. En règle générale, les dendrimères comprennent un cœur, un nombre déterminé de générations de branches, ou fuseaux, et des groupes terminaux. Les générations de fuseaux sont constituées d'unités structurales, qui sont identiques pour une même génération de fuseaux et qui peuvent être identiques ou différentes pour des générations de fuseaux différentes. Les générations de fuseaux s'étendent radialement en une

progression géométrique à partir du cœur. Les groupes terminaux d'un dendrimère de la N^{ième} génération sont les groupes fonctionnels terminaux des fuseaux de la N^{ième} génération ou génération terminale.

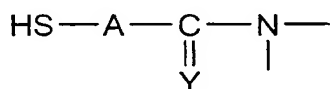
La définition des dendrimères donnée ci-dessus inclut des molécules à ramifications symétriques ; elle inclut également des molécules à ramification non symétrique, comme par exemple les dendrimères dont les fuseaux sont des groupements lysine, dans lesquels le branchement d'une génération de fuseaux sur la précédente se fait sur les amines α et ϵ de la lysine, ce qui conduit à une différence dans la longueur des fuseaux des différentes ramifications.

Les polymères denses en étoiles, ou « dense star polymer », les polymères éclatés en étoile, ou « starburst polymer », les dendrimères en baguette, ou « rod-shaped dendrimer », sont inclus dans la présente définition des dendrimères. Les molécules dénommées arborols et molécules en cascade entrent également dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

Plusieurs dendrimères peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux pour donner des entités connues sous le nom de « dendrimères pontés », « agrégats de dendrimères » ou « bridged dendrimer ». De telles entités sont incluses dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.

On connaît notamment, par la demande de brevet français FR97-04085 au nom de la demanderesse, de nouveaux polymères choisis parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères, et comportant des groupements fonctionnels répondant à la formule suivante :



dans laquelle

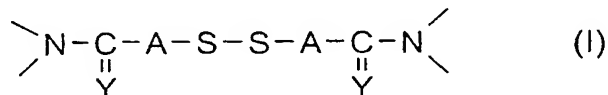
* Y représente l'atome d'oxygène ou un groupement NH,

* A représente un groupe alcane di-yle en C₁-C₁₂, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé ; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi amino, acylamino, acide carboxylique et ester.

Ces polymères trouvent notamment une application en cosmétique et dermatologie comme agent antioxydant ou agent réducteur.

Or, la demanderesse a constaté avec étonnement que lesdits polymères pouvaient également être utilisés pour permettre la préparation de compositions, notamment cosmétiques ou pharmaceutiques, épaissies, voire gélifiées.

- 5 Ainsi, la présente invention a pour objet un composé choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins un groupement de formule :



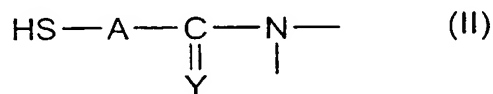
10

dans laquelle :

- * Y représente l'atome d'oxygène ou un groupe NH, et
- * A représente un groupe alcane di-yle en C₁-C₁₂, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi :
- 15 - amino (-NH₂);
- acylamino (-NH-CO-R) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé,
- acide carboxylique (-COOH),
- 20 - ester (-COOR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation des composés ci-dessus, dans lequel on oxyde un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant au moins un groupement de formule (II) :

25



(II)

Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un composé tel que ci-dessus, en tant qu'agent épaississant ou gélifiant, notamment dans une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant en outre un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable.

30

Un autre objet de l'invention est une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant, dans un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable, au moins un composé tel que défini ci-dessus.

35

Un autre objet est l'utilisation d'au moins un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant au moins un groupement de

formule (II), pour la préparation d'une composition comprenant au moins un composé tel que défini ci-dessus.

On connaît dans l'art antérieur, un certain nombre de gélifiants ou épaississants usuels, susceptibles d'être utilisés pour adapter la viscosité de compositions notamment cosmétiques. On peut ainsi citer les extraits d'algues tels que l'agar-agar, les carraghénanes, les alginates; les gommes; les extraits de graines, exsudats de plantes ou exsudats de micro-organismes, les dérivés cellulosiques; les extraits de fruits tels que les pectines; les agents gélifiants d'origine animale tels que la gélatine, les caséïnes ou les polymères synthétiques gélifiants hydrosolubles tels que les acides polyacryliques réticulés.

Toutefois, ces gélifiants présentent certains inconvénients. En effet, les gélifiants usuels conduisent à des gels ou à des milieux épaissis dès leur introduction dans ledit milieu. Ils doivent donc nécessairement être introduits dans le milieu avant son application sur le support envisagé.

Or, on a constaté qu'en utilisant les composés selon l'invention ou une composition les comprenant, il était possible de former le gel quand on le souhaitait, et notamment in situ, c'est-à-dire après application de la composition sur le support.

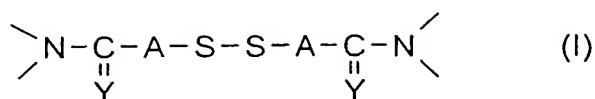
Ainsi, il est possible de former ledit gel avant son conditionnement et de disposer alors d'une composition gélifiée prête à l'application. Dans ce cas, on utilise les composés selon l'invention comme des agents gélifiants usuels.

Toutefois, il est également possible de préparer une composition non gélifiée car non oxydée, de la conditionner telle quelle et de ne réaliser l'oxydation, et donc la gélification, que lors de l'application de la composition sur le support, par exemple par oxydation à l'air libre. Ceci peut notamment être intéressant dans le cas des applications capillaires, de type gel de coiffage ou composition de coloration des cheveux.

Ainsi, l'invention permet de disposer d'un système permettant la gélification de la composition, avant, pendant ou après son application sur le support.

Un autre avantage de l'invention réside dans le fait que dans certains cas, il peut être nécessaire de conserver séparément deux solutions liquides qui doivent être mélangées au moment de l'application, la viscosité du mélange résultant devant être augmentée avant application. C'est le cas notamment de certains produits de coloration des cheveux. Les composés selon l'invention permettent de répondre à ces impératifs.

Les composés objets de l'invention sont donc choisis parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères, et comportent au moins un groupement de formule (I) :



dans laquelle :

- 5 * Y représente O ou NH,
 * A représente un groupe alcane di-yle en C₁-C₁₂, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi :
- 10 - amino (-NH₂) éventuellement sous forme d'un sel d'un acide minéral ou organique,
 - acylamino (-NH-COR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé,
 - acide carboxylique (-COOH),
 - ester (-COOR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé.
- 15

De préférence, le composé selon l'invention est choisi parmi les polymères hyperbranchés, et notamment la polyéthylèneimine, comportant au moins un groupement de formule (I).

20 De préférence, Y représente l'atome d'oxygène.

De préférence, les hétéroatomes sont choisis parmi l'oxygène ou l'azote (O et N).

De préférence, A est un groupement méthylène, éthylène, propylène, méthylpropylène, éthylpropylène, tétraméthylène, pentaméthylène, hexaméthylène, phénylène, phényl di-yle.

25

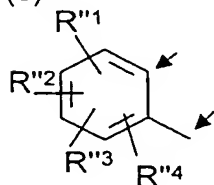
Avantageusement, A représente un radical répondant à l'une des formules (a) à (d) suivantes :

(a) -CHR¹-CHR²-CHR³-

30

(b) -CHR¹'-CHR²'-CHR³'-CHR⁴'-

(c)



35

(d) -(CHR¹'')_k-(CHR²'')-CH(CO₂H)-NH-

dans lesquelles

* $R^1, R^2, R^3, R'^1, R'^2, R'^3$ et R'^4, R''^1, R''^2 , identiques ou différents représentent : l'atome d'hydrogène; un radical alkyle en C_1-C_6 , linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; un radical amino ($-NH_2$); un radical acide carboxylique ($-COOH$); un radical alkylamino en C_1-C_{10} ; un radical acylamino en C_1-C_{10} .

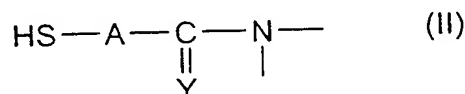
* R''^1, R''^2, R''^3 et R''^4 , identiques ou différents représentent : l'atome d'hydrogène; un radical alkyle en C_1-C_4 , linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé; les flèches indiquant les positions des substitutions;

* k est un entier, préférentiellement 0 ou 1.

Préférentiellement, A est choisi parmi les groupes suivants :

$-CH_2-CH(CO_2H)-NH-$; $-(CH_2)_2-(CH_3CONH)CH-$; $-(CH_2)_3-$ et $-CH_2-CH(NH-CO-CH_3)-$

Les composés selon l'invention peuvent notamment être obtenus par oxydation des polymères décrits dans la demande FR97-04085 dont le contenu est incorporé par référence, et qui sont choisis parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères, comportant des groupements fonctionnels répondant à la formule (II) :



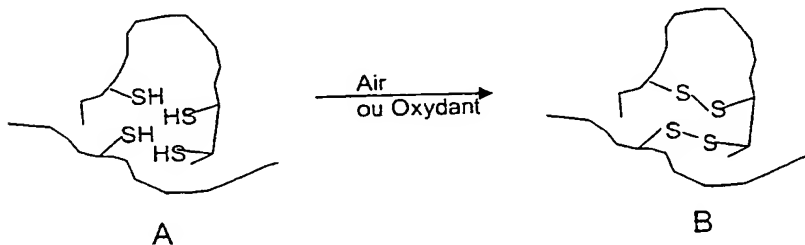
dans laquelle :

* Y représente O ou NH,

* A représente un groupe alcane di-yle en C_1-C_{12} , linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi amino, acylamino, acide carboxylique et ester.

L'oxydation peut être effectuée par tout moyen connu, par exemple à l'air ou à l'aide d'un oxydant usuel tel que le peroxyde d'hydrogène,

L'étape d'oxydation permet la formation de ponts disulfures, intramoléculaires et intermoléculaires, à partir des fonctions thiols, selon le schéma ci-dessous:



La formation de ponts disulfures entraîne une 'pseudo-réticulation' des composés A de départ, qui se traduit, selon les conditions expérimentales, par un épaississement/une gélification du milieu, dû à la formation des composés B. On obtient ainsi directement un gel comprenant les composés B.

5

L'étape d'oxydation est de préférence effectuée en présence d'eau, par exemple en milieu aqueux ou hydroalcoolique.

10

On peut ainsi obtenir des gels qui peuvent être, de préférence, des gels aqueux ou des gels hydroalcooliques ne renfermant que de l'eau ou un mélange alcool/eau, par exemple éthanol/eau, un ou plusieurs composés B selon l'invention et éventuellement des composés de départ A n'ayant pas réagi, lorsque l'oxydation n'est conduite que partiellement.

15

D'autre part, on a constaté qu'il était possible d'incorporer dans le milieu aqueux ou hydroalcoolique, des additifs hydrosolubles ou non hydrosolubles, tout en conservant la possibilité d'obtenir une composition de viscosité adéquate.

20

Parmi les additifs susceptibles d'être incorporés, on peut citer les colorants hydrosolubles tels que la fluorescéine; des actifs cosmétiques ou pharmaceutiques hydrosolubles; des produits non hydrosolubles présentant des propriétés optiques telles que phosphorescence ou fluorescence; des pigments; des charges; des filtres solaires; des actifs cosmétiques ou pharmaceutiques non hydrosolubles.

25

On a de plus constaté que les additifs solides, particules de pigments ou de charges par exemple, étaient parfaitement dispersés au sein du gel, de manière homogène; lorsque la viscosité du mélange est suffisante, on n'observe ni décantation, ni relargage desdites particules.

30

On sait que les propriétés des gels obtenus dépendent des conditions d'oxydation, en particulier de la concentration en polymère thiolé de départ, du nombre de fonctions thiols dudit polymère thiolé, de la masse molaire dudit polymère et du pH du milieu aqueux/hydroalcoolique avant oxydation.

35

Ainsi, par exemple, pour une masse molaire de poly(éthylèneimine) donnée (masse molaire avant greffage des fonctions thiols), les greffons thiols étant identiques, on a constaté que plus le nombre de greffons est important, plus les composés gélifieront à faible concentration et à pH plus acide.

40

On obtient donc une solution épaissie ou un gel, qui peut présenter de préférence une viscosité comprise entre 10^{-2} et 10^7 Pa.s, notamment entre 10 et 10^7 , et par exemple entre 10^4 et 10^6 Pa.s, et qui peut être utilisé, tel quel, en tant que composition cosmétique ou pharmaceutique, ou incorporé à une composition notamment cosmétique ou pharmaceutique.

Selon les conditions d'oxydation, il est possible que le mélange totalement oxydé demeure liquide avec une très faible augmentation de la viscosité (les disulfures sont solubles dans l'eau à faible concentration). Dans ce cas, on peut concentrer le milieu jusqu'à obtention d'une solution très épaissie ou gélifiée selon l'utilisation envisagée.

Il est également possible d'extraire, totalement ou en partie, l'eau présente dans ledit gel, par exemple par séchage sous vide. Le produit séché ainsi obtenu, qui est généralement hygroscopique, donne à nouveau un gel lorsqu'il est replacé dans l'eau dans les conditions adéquates.

Lorsque l'on ajoute des additifs solides, tels que des particules de pigments par exemple, au milieu avant l'étape d'oxydation et que l'on sèche le gel obtenu, on a constaté que lorsque l'on réhydrate le produit séché par ajout d'eau et/ou d'alcool, on obtient à nouveau un gel présentant les caractéristiques initiales, sans observer notamment de 'relargage' desdites particules solides.

Lorsque le gel comprenant les composés selon l'invention est destiné à être utilisé dans une composition cosmétique ou pharmaceutique, ladite composition comprend par ailleurs un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable.

Ladite composition cosmétique ou pharmaceutique peut se présenter sous toutes les formes appropriées pour une application topique, notamment sous forme de gels aqueux ou hydroalcooliques; sous forme d'émulsions eau-dans-huile, huile-dans-eau ou multiple, de consistance liquide plus ou moins épaissie, telles que lait ou crème; de sprays ou de mousse aérosol; de sticks ou bâtons; de solutions ou dispersions liquides.

L'homme du métier sait préparer ces compositions selon les méthodes usuelles, sur la base de ses connaissances générales.

En particulier, ces compositions peuvent contenir des adjuvants habituellement utilisés dans les domaines cosmétique ou pharmaceutique, tels que des huiles, cires ou autres corps gras usuels; des tensioactifs; des agents hydratants; des émoullients; des filtres solaires; des actifs hydrophiles ou lipophiles comme des céramides; des agents anti-radicaux libres; des polymères; des protéines; des bactéricides; des séquestrants; des antipelliculaires; des antioxydants; des conservateurs; des agents alcalinisants ou acidifiants; des parfums; des charges; des matières colorantes; des actifs cosmétiques ou pharmaceutiques. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés et sont aisément déterminables par l'homme du métier.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels adjuvants complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés

avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Les compositions selon l'invention sont par exemple des lotions, des laits ou des crèmes pour le soin de la peau ou des cheveux; des crèmes, des lotions ou des laits démaquillants; des bases de fond de teint; des lotions, des laits ou des crèmes antisolaires ou après-soleil; des lotions, des laits ou des crèmes de bronzage artificiel; des crèmes ou des mousses de rasage; des lotions après rasage; des compositions d'hygiène corporelle telles que des sticks ou des crèmes déodorants; des shampooings; des produits capillaires pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux tels que des gels de coiffage; des produits de coloration des cheveux; des rouges à lèvres; des mascaras ou eye-liners éventuellement traitants; des vernis à ongles ou des soins des ongles.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Les exemples 1 à 8 décrivent la préparation des composés de départ de formule (II).

Les exemples 9 à 16 décrivent la préparation des gels selon l'invention.

Les gels obtenus ont été caractérisés par observation macroscopique et microscopique en lumière polarisée, et par diffraction des rayons X.

Les résultats de ces analyses étaient respectivement : comportement isotrope et absence de cristaux.

Exemple 1 : Polymère branché polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen PM=2000 possédant 4 fonctions SH en moyenne par motif

A 50 grammes de solution aqueuse à 50% de polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen PM=2000 commercialisée par la société BASF sous la dénomination LUPASOL G35, on ajoute à température ambiante 4,33 ml de γ -thiobutyrolactone (soit 50 mmoles, 4 équivalents molaires calculés par rapport au monomère) sous atmosphère inerte à température ambiante. Le milieu, initialement hétérogène, devient rapidement homogène (environ 30 minutes). Après 4 heures sous agitation, on ne détecte plus de γ -thiobutyrolactone dans le milieu. La phase aqueuse donne une réaction positive après révélation par le nitroprussiate de sodium. On constate ainsi que certaines des fonctions amines primaires initiales sont sous forme de $\text{-NH-CO-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$.

On dilue cette phase aqueuse par de l'eau qsp 100 ml.

La teneur en matière active de cette phase aqueuse est de 30,11 g/100 ml, soit 0,5 mol.l⁻¹ en thiol et 0,125 M en polymère thiolé. Le pH est de 10,3.

Masse molaire du produit synthétisé: 2408,64 g.mol⁻¹

Exemple 2 : Polymère branché polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen PM=2000 possédant 10 fonctions SH en moyenne par motif

- 5 A 30 grammes de solution aqueuse à 50% de polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen PM=2000 commercialisée par la société BASF sous la dénomination LUPASOL G35, on ajoute à température ambiante 6,5 ml de γ -thiobutyrolactone (soit 10 équivalents molaires calculés par rapport au monomère) sous atmosphère inerte à température ambiante. Le milieu, initialement hétérogène, devient rapidement homogène (environ 30 minutes). Après 24 heures sous agitation, on ne détecte plus de γ -thiobutyrolactone dans le milieu. La phase aqueuse donne une réaction positive après révélation par le nitroprussiate de sodium.
- 10 On dilue cette phase aqueuse par de l'eau qsp 100 ml.

- 15 La teneur en matière active de cette phase aqueuse est de 22,66 g/100 ml, soit 0,75 mol.l⁻¹ en thiol et 0,075 M en polymère thiolé. Le pH est de 9,6.
Masse molaire du produit synthétisé: 3021,6 g.mol⁻¹

20 Exemple 3 : Polymère branché polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen PM=10000 possédant 50 fonctions SH en moyenne par motif

- 25 On dilue 11,30 grammes de polyéthylèneimine 99% de poids moléculaire moyen PM=10000 commercialisée par la société POLYSCIENCES par 11,30 ml d'eau, puis on ajoute à température ambiante 4,9 ml de γ -thiobutyrolactone (soit 50 équivalents molaires calculés par rapport au monomère) sous atmosphère inerte à température ambiante. Le milieu, initialement hétérogène, devient rapidement homogène (environ 30 minutes). Après 20 heures sous agitation, on ne détecte plus de γ -thiobutyrolactone dans le milieu. La phase aqueuse donne une réaction positive après révélation par le nitroprussiate de sodium. La masse molaire du produit synthétisé est de 15108 g.mol⁻¹.
- 30

- On dilue cette phase aqueuse par de l'eau qsp 100 ml et on ajuste le pH à 6,7 par ajout d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.
- 35 On dispose ainsi d'une solution aqueuse homogène à 13,67 g/100 ml en polymère thiolé, soit 0,452 mol/l.

Exemple 4 : Polymère branché polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen PM=10000 possédant 20 fonctions SH en moyenne par motif

- 40 On dilue 10,15 grammes de polyéthylèneimine 99% de poids moléculaire moyen PM=10000 commercialisée par la société POLYSCIENCES par 10,15 ml d'eau, puis on ajoute à température ambiante 1,76 ml de γ -thiobutyrolactone (soit 20 équivalents molaires calculés par rapport au monomère) sous atmo-

sphère inerte à température ambiante. Le milieu, initialement hétérogène, devient rapidement homogène (environ 30 minutes). Après 20 heures sous agitation, on ne détecte plus de γ -thiobutyrolactone dans le milieu.

On dispose ainsi d'une solution aqueuse de poly(éthylèneimine) thiolée de masse molaire 12043,2 renfermant en moyenne 20 fonctions SH par chaîne de polymère. On dilue cette solution par de l'eau qsp 100ml (formation d'une émulsion stable) et on ajuste le pH à 6 par ajout d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

On dispose ainsi d'une solution aqueuse homogène à 10,51 g/100 ml en polymère thiolé soit 0,174 mol/l.

Exemple 5 : Polymère branché polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen PM=25000 possédant 50 fonctions SH en moyenne par motif

A 12,28 grammes de solution aqueuse à 56% de polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen PM=25000 commercialisée par la société BASF sous la dénomination LUPASOL HF, on ajoute à température ambiante 12,28 g d'eau puis, lorsque le milieu est redevenu homogène, 1,2 ml de γ -thiobutyrolactone (soit 50 équivalents molaires calculés par rapport au monomère) sous atmosphère inerte à température ambiante. Le milieu, initialement hétérogène, devient rapidement homogène (environ 30 minutes). Après 24 heures sous agitation, on ne détecte plus de γ -thiobutyrolactone dans le milieu.

On dispose ainsi d'une solution aqueuse de poly(éthylèneimine) thiolée de masse molaire 30108 renfermant en moyenne 50 fonctions SH par chaîne de polymère.

On dilue 19,60 g de cette solution par de l'eau qsp 25 ml. On dispose ainsi d'une solution aqueuse à 25 g/100 ml en polymère thiolé soit 0,415 mol/l en thiol et 8,30 mmol/l en polymère thiolé. Le pH de cette solution est de 10,65.

Exemple 6 : Polymère branché polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen PM=25000 possédant 125 fonctions SH en moyenne par motif

A 22,43 grammes de solution aqueuse à 56% de polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen PM=25000 commercialisée par la société BASF sous la dénomination LUPASOL HF, on ajoute à température ambiante 22,43 g d'eau puis 5,44 ml de γ -thiobutyrolactone (soit 125 équivalents molaires calculés par rapport au monomère) sous atmosphère inerte à température ambiante. Le milieu, initialement hétérogène, devient rapidement homogène (environ 30 minutes). Après 24 heures sous agitation, on ne détecte plus de γ -thiobutyrolactone dans le milieu. On dispose ainsi d'une solution aqueuse de poly(éthylèneimine) thiolée de masse molaire 37770, renfermant en moyenne 125 fonctions SH par chaîne de polymère.

On dilue 32,080g de cette solution par de l'eau qsp 50 ml. On dispose ainsi d'une solution aqueuse à 25 g/100 ml en polymère thiolé soit 0,827 mol/l en thiol et 6,619 mmol/l en polymère thiolé. Le pH de cette solution est de 9,96.

5 Exemple 7 : Préparation du dendrimère thiolé: Dendrimère Starburst (PAMAM) à cœur éthylène diamine de génération 1 possédant 8 fonctions SH en surface

10 A 5 grammes d'une solution aqueuse à 55,7 g/100 g de dendrimère Starburst (PAMAM) à cœur éthylène diamine de génération 1 (8 fonctions NH_2 en surface) dilués par 5 ml d'eau, on ajoute 1,35 ml de γ -thiobutyrolactone (soit 1 équivalent calculé par rapport à l'ensemble des fonctions amines primaires) sous atmosphère inerte à température ambiante. Le milieu hétérogène à l'ajout devient rapidement homogène, après 1 heure.

15 Après 48 heures sous agitation, on ne détecte que des traces de γ -thiobutyrolactone dans le milieu. On lave trois fois par 10 ml d'éther diéthylique (le milieu est additionné d'éther, agité pendant 10 minutes avant d'être laissé au repos et la phase étherée est alors séparée). On fait barboter de l'azote dans la phase aqueuse ainsi obtenue pour éliminer toute trace d'éther.

La solution aqueuse ainsi obtenue est analysée par RMN.

20 On montre ainsi que toutes les fonctions amines primaires initiales sont sous forme $-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$.

La teneur en matière active de cette phase aqueuse est de 37,76 g/100 g soit 134,42 méq SH/100 g, pH=8.8.

25 Le dendrimère ainsi obtenu (masse molaire 2247,16) est utilisé tel quel en solution aqueuse.

Exemple 8 : Polymère branché poly(éthylèneimine) de poids moléculaire moyen 2000 possédant 11,09 fonctions SH en moyenne par motif

30 A 50 g de solution aqueuse à 50% de poly(éthylèneimine) de PM=2000 commercialisée par BASF sous la dénomination commerciale LUPASOL G35, on ajoute à température ambiante 12 ml de γ -thiobutyrolactone (soit 11,09 équivalents calculés par rapport au monomère) sous atmosphère inerte à température ambiante (addition légèrement exothermique). Le milieu hétérogène à l'ajout devient rapidement homogène (environ 30 minutes).

35 Après 16 heures sous agitation, la réaction est terminée (on ne détecte plus de γ -thiobutyrolactone dans le milieu et la phase aqueuse donne une réaction positive après révélation par le nitroprussiate de sodium). On montre ainsi que
40 certaines des fonctions amines initiales sont sous forme $-\text{N}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$.

On peut diluer cette phase aqueuse par de l'eau qsp 100 ml.

La teneur en matière active de cette phase aqueuse est de 39,16 g/100 ml soit 1,386 mol.l⁻¹ en thiol et le pH est de 10,15. Le polymère ainsi obtenu peut être utilisé tel quel en solution aqueuse.

Masse molaire moyenne du produit synthétisé: 3132,95 g.mol⁻¹

5

Exemple 9 : Préparation de gels aqueux à partir de poly(éthylèneimine) thiolée selon l'exemple 1

a) Gels aqueux "simples"

10

A partir de la solution à 30,11 g/100 ml préparée dans l'exemple 1, on réalise diverses solutions par dilution à l'eau et/ou acidification par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Leurs caractéristiques sont les suivantes:

15

Solution	pH	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol
1	10,3	0,125 M 30,11 g/ 100 ml	0,500 mol/l
2	9,0	0,102 M 24,56 g/100 ml	0,408 mol/l

On oxyde quelques millilitres des solutions 1 et 2 par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée (soit 0,5 fois le nombre de fonctions thiols à oxyder en disulfure), sous vive agitation.

20

Les solutions 1 et 2 conduisent instantanément à des gels incolores transparents assez durs.

b) Gels aqueux renfermant un pigment minéral phosphorescent

25

A partir de la solution 1 préparée précédemment, on prépare divers échantillons renfermant du sulfure de zinc dopé par du cuivre et commercialisé sous le nom GREEN LBY 2330 (RN=[68611-70-1]) selon le tableau ci-dessous:

Solution	% de pigment
3	2
4	5
5	10

30

Le % de pigment est calculé en poids par rapport au poids de polymère thiolé.

On agite les échantillons au vortex puis sous ultrasons puis on oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée (soit 0,5 fois le nombre de fonctions thiols à oxyder en disulfure) sous vive agitation (vortex).

- 5 Dans ces conditions, les solutions 3, 4 et 5 conduisent instantanément à des gels jaunes très pâles assez durs et phosphorescents dans toute la masse du gel. La phosphorescence est d'autant plus intense que la quantité de pigment est importante. Toutes les particules de pigment sont réparties uniformément dans la masse du gel.

10

Exemple 10 : Préparation de gels aqueux à partir de poly(éthylèneimine) thiolée selon l'exemple 2

a) Gels aqueux "simples"

15

A partir de la solution à 22,66 g/100 ml préparée à l'exemple 2, on réalise diverses solutions par dilution à l'eau et/ou acidification par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Leurs caractéristiques sont les suivantes:

20

Solution	pH	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol
6	9,6	0,075 M 22,6 g/100 ml	0,750 mol/l
7	8,9	69,70 mM 21,06 g/100 ml	0,697 mol/l
8	8,0	63,56 mM 19,20 g/100 ml	0,635 mol/l
9	7,0	59,71 mM 18,04 g/100 ml	0,597 mol/l
10	5,95	57,16 mM 17,27 g/100 ml	0,571 mol/l

On oxyde quelques millilitres des solutions 6 à 10 par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation.

25

Les solutions 6 à 10 conduisent instantanément à des gels.
Les solutions 6 et 7 conduisent à des gels blancs opaques.
Les gels 8, 9 et 10 sont limpides incolores transparents.

- 30 Les solutions aqueuses 6 à 10 peuvent être diluées par de l'eau selon les indications du tableau ci-dessous:

Solution	pH avant dilution	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol
11	9,6	0,03 M 9,06 g/100 ml	0,300 mol/l
12	8,9	34,85 mM 10,53 g/100 ml	0,349 mol/l
13	8,0	42,37 mM 12,80 g/100 ml	0,423 mol/l
14	7,0	39,80 mM 12,03 g/100 ml	0,380 mol/l
14 bis	7,0	33,17 mM 10,02 g/100 ml	0,332 mol/l
15	5,95	38,10 mM 11,51 g/100 ml	0,381 mol/l

On oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation.

5

La solution 11 conduit instantanément à un gel un peu opaque blanchâtre. Les solutions 13 et 14 conduisent à des gels limpides incolores transparents. Les solutions 12 et 15 conduisent à des gels limpides incolores transparents un peu visqueux.

10

Le gel obtenu avec la solution 14bis a un coefficient de viscosité associé à l'écoulement permanent obtenu par des expériences d'écoulement à l'équilibre de $5 \cdot 10^5$ Pa.s.

15

A titre comparatif, la solution 14bis non oxydée mais diluée par un volume d'eau égal au volume d'oxydant ajouté pour former le gel, a un coefficient de viscosité associé à l'écoulement permanent obtenu par des expériences d'écoulement à l'équilibre de $1,2 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

b) Gels aqueux renfermant un pigment minéral phosphorescent

20

A partir des solutions 8 et 10 préparées précédemment, on prépare divers échantillons renfermant du sulfure de zinc dopé par du cuivre et commercialisé sous le nom GREEN LBY 2330 selon le tableau ci-dessous:

Solution	pH	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)	% de pigment
16	8,01	63,56 mM 19,20 g/100 ml	0,635	2
17	8,01	63,56 mM 19,20 g/100 ml	0,635	5
18	8,01	63,56 mM 19,20 g/100 ml	0,635	10
19	10,3	57,16 mM 17,27 g/100 ml	0,571	2
20	10,3	57,16 mM 17,27 g/100 ml	0,571	5
21	10,3	57,16 mM 17,27 g/100 ml	0,571	10

On agite les échantillons au vortex puis sous ultrasons puis on oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation.

Les solutions 16, 17 et 18 conduisent instantanément à des gels jaunes très pâles assez durs et phosphorescents dans toute la masse du gel. La phosphorescence est d'autant plus intense que la quantité de pigment est importante. Toutes les particules de pigment sont réparties uniformément dans la masse du gel.

Les solutions 19, 20 et 21 conduisent à des gels après 30 secondes à 2 minutes; le milieu est donc maintenu sous vive agitation alternée avec ultrasons jusqu'à la gélification du milieu. On obtient des gels jaunes très pâles assez durs et phosphorescents dans toute la masse du gel. Toutes les particules de pigment sont réparties uniformément dans la masse du gel.

c) Gels hydroalcooliques

A partir de la solution à 22,66 g/100 ml en polymère thiolé préparée selon l'exemple 2, on réalise par acidification par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique environ 4N, une solution 19,536 g/100 ml en polymère thiolé à pH 8,97.

A 1 ml de cette solution aqueuse, on ajoute 0,5 ml d'éthanol absolu. On oxyde par 180 μ l (microlitres) d'eau oxygénée 1,8M.

On obtient instantanément le gel hydroalcoolique correspondant.

Exemple 11 : Préparation de gels aqueux à partir de poly(éthylèneimine) thiolée selon l'exemple 3

- 5 A partir de la solution à 13,67 g/100 ml préparée selon l'exemple 3, on prépare un gel aqueux en oxydant par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation (soit 0,5 fois le nombre de fonctions thiols à oxyder en disulfure). On obtient un gel limpide incolore transparent.

10 Exemple 12 : Préparation de gels aqueux à partir de poly(éthylèneimine) thiolée selon l'exemple 4

- 15 A partir de la solution à 10,51 g/100 ml préparée selon l'exemple 4, on prépare un gel aqueux en oxydant par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation (soit 0,5 fois le nombre de fonctions thiols à oxyder en disulfure).
On obtient un gel limpide incolore transparent 1 à 2 minutes après addition de l'oxydant.

20 Exemple 13 : Préparation de gels aqueux à partir de poly(éthylèneimine) thiolée selon l'exemple 5

a) Gels aqueux "simples"

- 25 A partir de la solution à 25 g/100 ml préparée dans l'exemple 5, on réalise diverses solutions par dilution à l'eau et/ou acidification par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.
Leurs caractéristiques sont les suivantes:

Solution	pH	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)
24	10,65	8,303 mM 25 g/100 ml	0,415
25	8,9	6,323 mM 19,05 g/100 ml	0,316
26	7,9	5,641 mM 16,98 g/100 ml	0,282
27	6,9	5,289 mM 15,923 g/100 ml	0,264
28	5,7	4,942 mM 14,881 g/100 ml	0,247

On oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation (soit 0,5 fois le nombre de fonctions thiols à oxyder en disulfure).

- 5 Les solutions 25 à 28 conduisent à des gels limpides incolores transparents :
instantanément pour les exemples 25 et 26, après 30 secondes pour l'exemple 27 et après 2 minutes environ pour l'exemple 28 pour lequel le gel obtenu est encore visqueux.

- 10 Les solutions aqueuses 24, 25, 26 et 27 peuvent être diluées par de l'eau selon les indications du tableau ci-dessous:

Solution	pH avant dilution	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)
29	10,65	2,768 mM 8,33 g/100 ml	0,138
30	8,9	4,220 mM 12,70 g/100 ml	0,211
31	7,9	3,760 mM 11,32 g/100 ml	0,188
32	6,9	4,407 mM 13,27 g/100 ml	0,220

On oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation.

- 15 Les solutions 29 et 30 conduisent instantanément à des gels limpides incolores transparents un peu visqueux.

Les solutions 31 et 32 conduisent après 30 secondes à 1 minute à des gels limpides incolores transparents un peu visqueux.

20 b) Gels aqueux renfermant des produits solides insolubles dans le milieu

A partir des solutions 26, 27 et 28 préparées précédemment, on prépare selon le tableau ci-dessous divers échantillons renfermant :

- 25 - produit A : pigment phosphorescent (sulfure de zinc dopé par du cuivre et commercialisé sous le nom GREEN LBY 2330)
- produit B : pigment coloré bleu (ULTRAMARINE Blue, CI 77007)
- produit C : pigment coloré jaune (FD&C Yellow n°5 Aluminium Lake, CI 19140:1)
- produit D : colorant non hydrosoluble rouge (D&C Red n°36, CI 12085)
30 - produit E : produit non hydrosoluble fluorescent (trans, trans-1,4-bis[2-(3,4,5-triméthoxyphényl)vinyl]benzène)

Solution	pH	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)	% de pigment
33	5,7	4,942 mM 14,88 g/100 ml	0,247	5% produit A
34	7,9	5,641 mM 16,98 g/100 ml	0,282	5% produit B
35	7,9*	3,761 mM 11,32 g/100 ml	0,188	2% produit C
36	6,9	5,289 mM 15,92 g/100 ml	0,264	1% produit D
37	5,7	4,942 mM 14,88 g/100 ml	0,247	5% produit E

* pH de la solution avant dilution par ½ volume d'eau

5 On agite les échantillons au vortex et sous ultrasons puis on oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation (soit 0,5 fois le nombre de fonctions thiols à oxyder en di-sulfure).

10 Les solutions 33 à 37 conduisent instantanément à des gels colorés ou doués de propriétés optiques particulières comme indiqué ci-dessous:

- solution 33 : gel jaune très pâle presque incolore phosphorescent dans toute sa masse. Toutes les particules de pigment sont réparties uniformément dans la masse du gel.
- 15 - solution 34 : gel bleu vif intense. Toutes les particules de pigment sont réparties uniformément dans la masse du gel.
- solution 35 : gel jaune vif intense. Toutes les particules de pigment sont réparties uniformément dans la masse du gel.
- solution 36 : gel rouge vif intense. Toutes les particules de colorant sont réparties uniformément dans la masse du gel.
- 20 - solution 37 : gel jaune vert 'type fluo', transparent et fluorescent dans le bleu sous irradiation UV à 365 nm. Toutes les particules de produit E sont réparties uniformément dans la masse du gel. Fluorescence dans toute la masse du gel.

25 c) Gels aqueux renfermant des colorants hydrosolubles

A partir des solutions 26, 27 et 28 préparées précédemment, on prépare selon le tableau ci-dessous, divers échantillons renfermant :

- 30 - colorant F = fluorescein, sel de sodium (Acid Yellow 73, Color Index 45350)
- colorant G = Rhodamine B (RN=[81-88-9])

- colorant H = Orange G (Acid Orange 10, Color Index 16230)

Solution	pH	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)	% de colorant
38	7,9*	4,942 mM 14,88 g/100ml	0,247	0,2% produit F
39	6,9**	5,641 mM 16,98 g/100ml	0,282	0,1% produit G
40	5,7	3,761 mM 11,32 g/100ml	0,188	0,2% produit H
41	5,7	5,289 mM 15,92 g/100ml	0,264	0,01% produit F

* pH de la solution avant dilution par 1/2 volume de solution aqueuse de colorant

** pH de la solution avant dilution par 1/5 volume de solution aqueuse de colorant

On agite les échantillons au vortex et sous ultrasons puis on oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation (soit 0,5 fois le nombre de fonctions thiols à oxyder en disulfure).

Les solutions 38 à 41 conduisent instantanément à des gels colorés comme indiqué ci-dessous:

- solution 38 : gel jaune vif fluo intense.
- solution 39 : gel rose fuchsia intense.
- solution 40 : gel orange un peu pâle
- solution 41 : gel jaune très pâle.

Exemple 14 : Préparation de gels aqueux à partir de poly(éthylèneimine) thiolée selon l'exemple 6

a) Gels aqueux "simples"

A partir de la solution à 25 g/100 ml préparée dans l'exemple 6, on réalise diverses solutions par dilution à l'eau et/ou acidification par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Leurs caractéristiques sont les suivantes:

Solution	pH	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)
42	8,9	5,571 mM 21,04 g/100 ml	0,696
43	8,0	5,187 mM 19,59 g/100 ml	0,648
44	6,9	4,896 mM 18,49 g/100 ml	0,612
45	5,8	4,755 mM 17,960 g/100 ml	0,594
46	5,0	4,583 mM 17,313 g/100 ml	0,573

On oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation (soit 0,5 fois le nombre de fonctions thiols à oxyder en disulfure).

5

Les solutions 43 à 46 conduisent à des gels limpides incolores transparents : instantanément pour les exemples 42 et 43, après environ 10 secondes pour l'exemple 44, après 30 secondes à 1 minute pour l'exemple 45 et après 5 minutes environ pour l'exemple 46.

10

L'oxydation de la solution 42 conduit à un gel un peu opaque et blanchâtre.

Les solutions aqueuses 42 à 45 peuvent être diluées par de l'eau selon les indications ci-dessous:

Solution	pH avant dilution	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)
47	8,9	2,786 mM 10,52 g/100 ml	0,348
48	8,0	2,593 mM 9,796 g/100 ml	0,324
49	6,9	3,497 mM 13,21 g/100 ml	0,437
50	5,8	3,962 mM 14,97 g/100 ml	0,495
50bis	8,9	3,34 mM 12,63 g/100 ml	0,418

15

On oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation (soit 0,5 fois le nombre de fonctions thiols à oxyder en disulfure).

Les solutions 48 à 50bis conduisent à des gels limpides incolores transparents: après quelques secondes pour l'exemple 50bis; après 1 minute environ pour les exemples 48 et 49; et après 5 minutes pour l'exemple 50.

- 5 La solution 47 après oxydation devient visqueuse en 10-20 secondes.

Le mélange visqueux obtenu avec la solution 47 a un coefficient de viscosité associé à l'écoulement permanent obtenu par des expériences d'écoulement à l'équilibre de $4,5 \cdot 10^{-2}$ Pa.s.

- 10 A titre comparatif, la solution 47 non oxydée mais diluée par un volume d'eau égal au volume d'oxydant ajouté pour l'épaissir, a un coefficient de viscosité associé à l'écoulement permanent obtenu par des expériences d'écoulement à l'équilibre de $1,9 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

- 15 Le gel obtenu avec la solution 50bis a un coefficient de viscosité associé à l'écoulement permanent obtenu par des expériences d'écoulement à l'équilibre d'environ $2 \cdot 10^5$ Pa.s

b) Gels aqueux renfermant des produits solides insolubles dans le milieu

- 20 A partir des solutions 42, 43, 44, 45 et 46 préparées précédemment, on prépare divers échantillons renfermant :

- produit A : pigment phosphorescent (sulfure de zinc dopé par du cuivre et commercialisé sous le nom GREEN LBY 2330)
- produit I : pigment coloré bleu (FD&C Blue n°1 Aluminium Lake, Color Index 42090:2)
- 25 - produit J : pigment coloré vert (Chromium Hydroxide Green, Color Index 77289)
- produit K : pigment coloré rouge (D&C Red n°7 Calcium Lake)
- produit E : produit non hydrosoluble fluorescent (trans, trans-1,4-bis[2-(3,4,5-triméthoxyphényl)vinyl]benzène)

30

Solution	pH	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)	% de pigment
51	8,94*	2,786 mM 10,52 g/100 ml	0,348	2% produit I
52	8,0*	2,594 mM 9,797 g/100 ml	0,324	1,4% produit J
53	6,9**	4,080 mM 15,41 g/100 ml	0,510	3% produit K
54	5,8**	3,962 mM 14,966 g/100ml	0,495	3% produit E
55	5,0	4,584 mM 17,31 g/100 ml	0,573	5% produit A

* pH de la solution avant dilution par 1 volume d'eau

** pH de la solution avant dilution par 1/5 volume d'eau

On agite les échantillons au vortex et sous ultrasons puis on oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation (soit 0,5 fois le nombre de fonctions thiols à oxyder en di-sulfure).

Les solutions 51 à 55 conduisent instantanément à des gels colorés ou doués de propriétés optiques particulières comme indiqué ci-dessous:

- solution 51 : gel bleu intense. Toutes les particules de pigment sont réparties uniformément dans la masse du gel.

- solution 52 : gel vert intense. Toutes les particules de pigment sont réparties uniformément dans la masse du gel.

- solution 53 : gel rouge intense. Toutes les particules de pigment sont réparties uniformément dans la masse du gel

- solution 54 : gel jaune vert 'type fluo', transparent et fluorescent dans le bleu sous irradiation UV à 365 nm. Toutes les particules de pigment sont réparties uniformément dans la masse du gel. Fluorescence dans toute la masse du gel.

- solution 55 : gel jaune très pâle presque incolore phosphorescent dans toute sa masse. Toutes les particules de pigment sont réparties uniformément dans la masse du gel.

c) Gels aqueux renfermant des colorants hydrosolubles

A partir des solutions 42, 43, 44, 45 et 46 préparées précédemment, on prépare divers échantillons renfermant :

- colorant F = fluorescein, sel de sodium (Acid Yellow 73, Color Index 45350)

- colorant G = Rhodamine B (RN=[81-88-9])

- colorant H = Orange G (Acid Orange 10, Color Index 16230)

Solution	pH	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)	% de colorant
56	8,9*	2,786 mM 10,52 g/100 ml	0,348	0,1% colorant G
57	8,0*	2,594 mM 9,80 g/100 ml	0,324	0,2% colorant F
58	6,9**	3,917 mM 14,79 g/100 ml	0,489	0,05% colorant G
59	5,8***	3,962 mM 14,97 g/100 ml	0,495	2% colorant F
60	5,0	4,584 mM 17,31 g/100 ml	0,573	1% colorant H

* pH de la solution avant dilution par 1 volume de solution aqueuse de colorant

** pH de la solution avant dilution par $\frac{1}{2}$ volume de solution aqueuse de colorant

***pH de la solution avant dilution par $\frac{1}{5}$ volume de solution aqueuse de colorant

5

On agite les échantillons au vortex et sous ultrasons puis on oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation (soit 0,5 fois le nombre de fonctions thiols à oxyder en disulfure).

10 Les solutions 56 à 60 conduisent à des gels colorés comme indiqué ci-dessous:

- solution 56 : gel rose fuchsia intense
- solution 57 : gel jaune fluo intense
- solution 58 : gel rose fuchsia intense
- solution 59 : gel jaune fluo intense
- 15 - solution 60 : gel orange pâle

Exemple 15 : Préparation de gels aqueux à partir du dendrimère thiolé selon l'exemple 7

20 A partir de la solution à 37,76 g/100 g préparée selon l'exemple 7, on réalise diverses solutions par dilution à l'eau et/ou acidification par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Leurs caractéristiques sont les suivantes:

Solution	pH	Concentration en dendrimère thiolé	Concentration en thiol (mmol/100g)
61	8,8	16,80 mmol/100g 37,76 g/100g	134,42
62	8,8*	11,20 mmol/100g 25,17 g/100g	89,62
63	7,15	15,85 mmol/100g 35,62 g/100g	126,82
64	7,7	8,20 mmol/100g 18,42 g/100g	65,57

25 *: avant dilution par l'eau

On oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation (vortex), soit 0,5 fois le nombre de fonctions thiols à oxyder en disulfure.

30

Les solutions 61 et 62 conduisent à des gels blancs opaques très durs (instantané pour l'exemple 61; après quelques secondes pour l'exemple 62).

La solution 64 conduit à un gel blanc opaque après quelques minutes.

La solution 63 conduit après quelques minutes à un gel limpide incolore transparent bien rigide.

Exemple 16 : Préparation de gels aqueux à partir de poly(éthylèneimine) thiolée selon l'exemple 8

a) Gels aqueux "simples"

A partir de la solution à 39,16 g/100 ml préparée dans l'exemple 8, on réalise diverses solutions par dilution à l'eau et/ou acidification par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Leurs caractéristiques sont les suivantes:

Solution	pH	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol
65	9,04	101,128 mM 31,683 g/100 ml	1,121 mol/l
66	8,01	89,027 mM 27,892 g/100 ml	0,987 mol/l
67	7,02	82,668 mM 25,899 g/100 ml	0,917 mol/l
68	6,04	78,121 mM 24,475 g/100 ml	0,866 mol/l

On oxyde quelques millilitres des solutions 65 à 68 par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation (vortex), soit 0,5 fois le nombre de fonctions thiols à oxyder en disulfure.

La solution 65 conduit instantanément à un gel limpide incolore transparent. Les solutions 66, 67 et 68 conduisent à des gels limpides transparents incolores après des temps respectifs de 5-10 secondes, 10-20 secondes et quelques minutes.

Le gel obtenu avec la solution 67 a un coefficient de viscosité associé à l'écoulement permanent obtenu par des expériences d'écoulement à l'équilibre de $3,5 \cdot 10^4$ Pa.s.

A titre comparatif, la solution 67 non oxydée mais diluée par un volume d'eau égal au volume d'oxydant ajouté pour former le gel, a une viscosité de $2 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Les solutions 65 à 67 peuvent être diluées par de l'eau selon les indications du tableau ci-dessous:

Solution	pH avant dilution	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol
69	9,04	21,1218 g/100 ml 67,4185 mM	0,748 M
70	9,04	15,0870 g/100 ml 48,1561 mM	0,534 M
71	9,04	13,7751 g/100 ml 43,9686 mM	0,488 M
72	9,04	12,6731 g/100 ml 40,4511 mM	0,449 M
73	8,01	13,9458 g/100 ml 44,51353 mM	0,494 M
74	8,01	12,678 g/100 ml 40,4668 mM	0,449 M
75	8,01	11,6216 g/100 ml 37,0946 mM	0,411 M
76	7,02	21,5829 g/100 ml 68,890 mM	0,764 M
77	7,02	18,4996 g/100 ml 59,0486 mM	0,655 M
78	7,02	17,2663 g/100 ml 55,112 mM	0,611 M
79	7,02	16,1871 g/100 ml 51,667 mM	0,573 M
80	7,02	14,388 g/100 ml 45,927 mM	0,509 M

On oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation (vortex).

- 5 La solution 69 conduit instantanément à un gel limpide incolore transparent. Les solutions 70 à 80 conduisent à des gels limpides incolores transparents en des temps variant de quelques secondes à quelques minutes.

b) Gels hydroalcooliques "simples"

10

Les solutions 66 et 67 peuvent être diluées par de l'éthanol absolu selon les indications du tableau ci-dessous:

Solution	pH avant dilution	Dilution par éthanol	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol
81	8,01	10 ml sol.66 + 12 ml EtOH	12,678 g/100 ml 40,4668 mM	0,4488 M
82	7,02	10 ml sol.67 + 5 ml EtOH	17,2663 g/100 ml 55,112 mM	0,6112 M

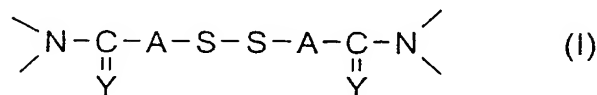
On oxyde quelques millilitres de solution par la quantité théorique d'eau oxygénée à 6% additionnée sous vive agitation (vortex).

5

Dans ces conditions, les solutions 81 et 82 conduisent à des gels limpides incolores transparents d'aspects similaires respectivement aux gels obtenus avec les solutions aqueuses 74 et 78.

REVENDICATIONS

1. Composé choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins un groupement de formule :



dans laquelle :

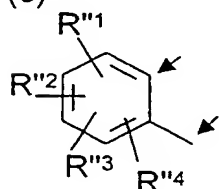
- * Y représente l'atome d'oxygène ou un groupe NH, et
 * A représente un groupe alcane di-yle en C₁-C₁₂, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi :
- amino (-NH₂);
 - acylamino (-NH-CO-R) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé,
 - acide carboxylique (-COOH),
 - ester (-COOR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé.

2. Composé selon la revendication 1, choisi parmi les polymères hyperbranchés, notamment la polyéthylèneimine, comportant au moins un groupement de formule (I).

3. Composé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel Y représente l'atome d'oxygène.

4. Composé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel A est choisi parmi

- (a) -CHR¹-CHR²-CHR³-
 (b) -CHR¹-CHR²-CHR³-CHR⁴-
 (c)



- (d) -(CHR^{'''1})_k-(CHR^{'''2})-CH(CO₂H)-NH-

- dans lesquelles

* R¹, R², R³, R¹, R², R³ et R⁴, R^{'''1}, R^{'''2}, identiques ou différents représentent : l'atome d'hydrogène; un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire, ramifié ou cyclique,

saturé ou insaturé; un radical amino (-NH₂); un radical acide carboxylique (-COOH); un radical alkylamino en C₁-C₁₀; un radical acylamino en C₁-C₁₀.

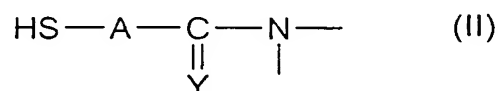
* R^{''1}, R^{''2}, R^{''3} et R^{''4}, identiques ou différents représentent : l'atome d'hydrogène; un radical alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé; les flèches indiquant les positions des substitutions;

* k est un entier, préférentiellement 0 ou 1.

5. Composé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel A est choisi parmi les groupes suivants :

-CH₂-CH(CO₂H)-NH- ; -(CH₂)₂-(CH₃CONH)CH- ; -(CH₂)₃- et
-CH₂-CH(NH-CO-CH₃)-

6. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on oxyde un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant au moins un groupement de formule (II) :



dans laquelle :

* Y représente l'atome d'oxygène ou un groupe NH, et

* A représente un groupe alcane di-yle en C₁-C₁₂, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi :

- amino (-NH₂);

- acylamino (-NH-COR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé,

- acide carboxylique (-COOH),

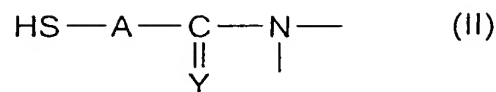
- ester (-COOR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel l'oxydation est effectuée à l'air ou à l'aide d'un oxydant usuel tel que le peroxyde d'hydrogène.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 à 7, dans lequel l'étape d'oxydation est effectuée en présence d'eau, par exemple en milieu aqueux ou hydroalcoolique.

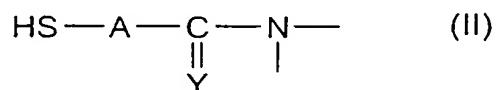
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel on incorpore dans le milieu aqueux ou hydroalcoolique, des additifs hydrosolubles ou non hydrosolubles.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel lesdits additifs sont choisis parmi les colorants hydrosolubles tels que la fluorescéine; des actifs cosmétiques ou pharmaceutiques hydrosolubles; des produits non hydrosolubles présentant des propriétés optiques telles que phosphorescence ou fluorescence;
- 5 des pigments; des charges; des filtres solaires; des actifs cosmétiques ou pharmaceutiques non hydrosolubles.
11. Utilisation d'au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 5, en tant qu'agent épaississant ou gélifiant, notamment dans une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant en outre un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable.
- 10
12. Composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant, dans un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable, au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 5.
- 15
13. Composition selon la revendication 12, se présentant sous forme de gels aqueux ou hydroalcooliques; sous forme d'émulsions eau-dans-huile, huile-dans-eau ou multiple, de consistance liquide plus ou moins épaissie, telles que
- 20 lait ou crème; de sprays ou de mousse aérosol; de sticks ou bâtons; de solutions ou dispersions liquides.
14. Composition selon l'une des revendications 12 à 13, se présentant sous la forme de lotions, laits ou crèmes pour le soin de la peau ou des cheveux; crèmes, lotions ou laits démaquillants; bases de fond de teint; lotions, laits ou crèmes antisolaires ou après-soleil; lotions, laits ou crèmes de bronzage artificiel; crèmes ou mousses de rasage; lotions après rasage; compositions d'hygiène corporelle telles que des sticks ou des crèmes déodorants; shampooings; produits capillaires pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux
- 25
- 30 tels que des gels de coiffage; produits de coloration des cheveux; rouges à lèvres; mascaras ou eye-liners éventuellement traitants; vernis à ongles ou soins des ongles.
15. Composition selon l'une des revendications 12 à 14, présentant une viscosité comprise entre 10^{-2} et 10^7 Pa.s, notamment entre 10 et 10^7 , par exemple entre 10^4 et 10^6 Pa.s.
- 35
16. Composition selon l'une des revendications 12 à 15, susceptible d'être obtenue par oxydation d'une composition comprenant au moins un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant au moins un groupement de formule (II) :
- 40



dans laquelle Y et A ont les significations définies ci-dessus.

17. Utilisation d'au moins un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant au moins un groupement de formule (II) :



18. Utilisation selon la revendication 17, dans une composition cosmétique ou pharmaceutique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G83/00 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C08L A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TAKAGISHI TORU AND KLOTZ I.M.: "Macromolecule-Small Molecule Interactions; Introduction of Additional Binding Sites in Polyethyleneimine by Disulfide Cross-linkages" BIOPOLYMERS, vol. 11, 1972, pages 483-491, XP002079069 *Synopsis* *Introduction* *Experimental* ---	1
A	EP 0 556 871 A (DOW CHEMICAL CO) 25 August 1993 see page 4, line 22 - line 25 ---	1
A	WO 90 11778 A (UNIV ROCKEFELLER ;UNIV NEW YORK (US)) 18 October 1990 see page 14, line 16 - line 22 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 1999

Date of mailing of the international search report

22/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02538

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0556871 A	25-08-1993	US 4694064 A	15-09-1987
		AU 590819 B	16-11-1989
		AU 6887187 A	03-09-1987
		CA 1275539 A	23-10-1990
		DE 3751096 D	06-04-1995
		DE 3751096 T	22-06-1995
		DK 88387 A	29-08-1987
		EP 0234408 A	02-09-1987
		JP 2088788 C	02-09-1996
		JP 8002960 B	17-01-1996
		JP 63099233 A	30-04-1988
WO 9011778 A	18-10-1990	AU 5649290 A	05-11-1990
		CA 2031197 A	13-10-1990
		EP 0423315 A	24-04-1991
		JP 3503539 T	08-08-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 98/02538

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08G83/00 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08G C08L A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	TAKAGISHI TORU AND KLOTZ I.M.: "Macromolecule-Small Molecule Interactions; Introduction of Additional Binding Sites in Polyethyleneimine by Disulfide Cross-linkages" BIOPOLYMERS, vol. 11, 1972, pages 483-491, XP002079069 *Synopsis* *Introduction* *Experimental*	1
A	EP 0 556 871 A (DOW CHEMICAL CO) 25 août 1993 voir page 4, ligne 22 - ligne 25	1
A	WO 90 11778 A (UNIV ROCKEFELLER ; UNIV NEW YORK (US)) 18 octobre 1990 voir page 14, ligne 16 - ligne 22	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non
considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international
ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de
priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une
autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à
une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais
postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la
date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la
technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe
ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut
être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité
inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée
ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive
lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres
documents de même nature, cette combinaison étant évidente
pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 janvier 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/01/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Niaounakis, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 98/02538

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0556871 A	25-08-1993	US 4694064 A	15-09-1987
		AU 590819 B	16-11-1989
		AU 6887187 A	03-09-1987
		CA 1275539 A	23-10-1990
		DE 3751096 D	06-04-1995
		DE 3751096 T	22-06-1995
		DK 88387 A	29-08-1987
		EP 0234408 A	02-09-1987
		JP 2088788 C	02-09-1996
		JP 8002960 B	17-01-1996
		JP 63099233 A	30-04-1988
WO 9011778 A	18-10-1990	AU 5649290 A	05-11-1990
		CA 2031197 A	13-10-1990
		EP 0423315 A	24-04-1991
		JP 3503539 T	08-08-1991

THIS PAGE BLANK (USPTO)